

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-089058

(43)Date of publication of application : 20.07.1981

(51)Int.Cl.

G01N 31/08

G01N 31/08

G01N 31/08

(21)Application number : 54-165604

(71)Applicant : TOYO SODA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 21.12.1979

(72)Inventor : MATSUSHITA SHUN

TADA YOSHIMITSU

IKUSHIGE TETSUO

(54) METHOD FOR ANALYZING HYDROCARBON COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To determine the saturated components, unsaturated components and aromatic components of hydrocarbon compounds rapidly and easily with good reproducibility with a high-speed liquid chromatography by using the specific 1st and 2nd columns which are connected in series.

CONSTITUTION: The 1st column in which the fully porous silica packing of about 80W100 μ m; fine-pore distribution, about 4W40 μ m grain sizes and about 380W570m²/g specific surface area (for example, formed by gridding the gel obtained by treating a sodium silicate soln. with a mineral acid) is packed, and the 2nd column in which the silver-contg. silica packing prepd. by carrying about 0.05W20wt% silver in the above-mentioned silica packing are used by being connected in series. More specifically, an org. chlorine solvent (may be mixed with a hydrocarbon solvent) is used as eluate, and the elute from the 2nd column is introduced into infrared ray detectors of about 5W50 μ l cell capacities, whereby the components of the hydrocarbon compounds are determined. It is desirable to make combination use of ultraviolet detectors for detection of aromatic components.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—89058

⑮ Int. Cl.³
G 01 N 31/08

識別記号
1 4 9
1 2 5
1 3 2

庁内整理番号
6514—2G
6514—2G
6514—2G

⑬ 公開 昭和56年(1981)7月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 炭化水素化合物の分析方法

⑯ 特 願 昭54—165604

⑰ 出 願 昭54(1979)12月21日

⑱ 発 明 者 松下駿
新南陽市大字富田1707番地

⑲ 発 明 者 多田芳光
新南陽市大字富田2104番地の1

⑳ 発 明 者 生重哲男
山口県玖珂郡由宇町4437番地

㉑ 出 願 人 東洋曹達工業株式会社
新南陽市大字富田4560番地

明 細 書

1 発明の名称

炭化水素化合物の分析方法

2 特許請求の範囲

炭化水素化合物を含有する溶液中の飽和分、不飽和分、芳香族分の三成分に分離する高速液体クロマトグラフィーにおいて、

(イ) 溶離液として有機塩素系溶媒または有機塩素系溶媒と炭化水素系溶媒との混合溶媒を用い、

(ロ) シリカ系充填剤を充填した第1カラムと銀含有シリカ系充填剤を充填した第2カラムを直列に接続し、

(ハ) 第2カラムからの溶出液を検出器に導き、定量的に検出することを特徴とする炭化水素化合物の分析方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、多種類の炭化水素化合物からなる溶液から迅速に、しかも自動的に飽和分、不飽和分、芳香族分の三つのタイプを分離定量する分析方法である。

多種類の炭化水素化合物を含む溶液中の飽和分、不飽和分、芳香族分の三つのグループに分けて分析する要求は不変のものである。この要求は、最近燃料油の規格改訂等が叫ばれる中でますます顕著になってきている。

従来、このような要求に対して、JIS K 2536 や ASTM D 1319 に記載されている。いわゆる、けい光指示薬吸着法と呼ばれる方法によっているが、これらの方法は、操作が煩雑であることや分析所要時間が長いなど現状の実用的見地から種々の問題が存在している。

近年、めざましい発展をとげている高速液体クロマトグラフィーは、これらの問題点を解決するための一つの方法である。液体クロマトグラフィーによるこれらの分析法とは、溶離液に n-ヘキサンやフッ素化合物を使用した例が知られている

(3)

が、この方法では炭化水素化合物の溶解度が低いことや高価であること、また、芳香族分の溶出を早めるため、バックフラッシュ方式を組込むなど装置的にも複雑になっている。さらに、検出部として示差屈折計を使用しているため、定量的に問題を残しているなど未だ満足すべき方法に至っていない。

本発明者らは、これらの欠点を改善すべく鋭意研究の結果、多種類の炭化水素化合物からなる溶液中の飽和分、不飽和分、芳香族分を簡便かつ迅速に、再現性よくしかも正確に分析できる方法を見出し、本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は、炭化水素化合物を含有する溶液中の飽和分、不飽和分、芳香族分の三成分に分離する高速液体クロマトグラフィーにおいて、溶離液として有機塩素系溶媒または有機塩素系溶媒と炭化水素系溶媒との混合溶媒を用い、シリカ系充填剤を充填した第1カラムと銀含有シリカ系充填剤を充填した第2カラムを直列に接続し、第1カラムで(飽和分+不飽和分)と芳香族分に分

(5)

本発明で使用する第1カラムは(飽和分+不飽和分)と芳香族分を十分分離する能力をもつ充填剤が必要である。

ここでいう十分分離する能力とは、(飽和分+不飽和分)と芳香族分がはっきり分離され、記録計で両者が良好な基線分離することを意味する。この目的には、まず第1カラムの充填剤として、ケイ酸ナトリウム溶液を硫酸などの鉱酸で処理してゲル化させた後粉砕して得られた破砕型のゲルあるいはケイ酸ナトリウム溶液を有機溶媒中に分散、攪拌してゲル化させて得られた球型のゲルで細孔分布80~100 Å、粒径4~40 μm、比表面積380~570 m²/gの範囲をもつ全多孔性のシリカ系充填剤を用いるものである。

第2カラムは、第1カラムで分離された(飽和分+不飽和分)と芳香族分について、さらに不飽和分のみを選択的に吸着せしめ、飽和分、不飽和分、芳香族分の順番に溶出さすことを目的としている。この特殊な充填剤は、例えば、第1カラムに使用されたシリカ系充填剤を担体として銀を物理的、

(4)

離し、第1カラムからの溶出成分の分離を実質上損うことなく第2カラムから飽和分、不飽和分、芳香族分を順に溶出させ、検出器に導き、定量的に検出することを特徴とする炭化水素化合物のクロマトグラフ的分析方法である。

本発明でいう飽和分、不飽和分、芳香族分とは、化学分野では一般常識的に使用されている分類であり、化学的性質が似かよった化合物を収めたものである。例えば、飽和分としてはナフテンおよびパラフィン系炭化水素、不飽和分としてはモノオレフィン、シクロオレフィン系炭化水素、芳香族分としてはアルキルベンゼン類、ナフテン性芳香族炭化水素および二、三、四環の芳香族炭化水素等である。

本発明に適用される試料の好適な例としては、ガソリン、ジェット燃料油、灯油、軽油、重油等の石油製品等を挙げることができる。

本発明に適用されるサンプル注入量は、適時選択すれば良いが、通常0.5~200 μlであれば十分である。

(6)

化学的処理したものである。この物理的、化学的処理は、銀塩、例えば、亜硝酸銀、硝酸銀、炭酸銀、硫酸銀、酢酸銀、乳酸銀、塩化銀、酸化銀等の有機・無機酸塩、ハロゲン化物、酸化物をシリカ系充填剤の表面に吸着、加熱、化学反応などの物理的、化学的な処理を行なって得られる銀含有シリカ系充填剤である。

シリカゲル担体中の銀の含有量は、0.05~20 wt%の範囲にあるものが好ましく、0.05 wt%未満では不飽和分の吸着能力が低くすぎて、20 wt%を越えると不飽和分が強く保持されて芳香族分の溶出位置と重なるか、さらに遅れて溶出するので好ましくない。

本発明に用いる検出器としては、炭化水素化合物に対して感度が高く、定量性がある赤外線検出器がある。すでに赤外線分析法は、有機化合物の定性定量手段として広く利用されているが、本発明に使用する赤外線検出器は、高速液体クロマトグラフ用の検出器として使用するため、小型、軽量のものであり、かつ、セル容量が5~50 μlの

(7)

範疇にあるもので高感度の性能をもっている特別な赤外線検出器が必要である。

本発明で使用される赤外線検出器の測定波長は、例えば、飽和分については、 3.4μ 、 3.5μ 、 6.8μ 、 7.2μ が選ばれる。不飽和分については、 3.3μ 、 3.4μ 、 3.5μ 、 6.2μ 、 6.8μ 、 7.2μ が選ばれる。これらの測定波長のうち、飽和分、不飽和分、芳香族分を高感度で、かつ定量的に測定できる波長は 3.4μ が特に好ましい。また、赤外線検出器と各成分の検出に特徴のある検出器をシリーズに連絡することもできる。例えば、赤外線検出器と紫外線検出器を用いれば飽和分と不飽和分には赤外線検出器で感度よく検出され、紫外線検出器で芳香族分が感度よく検出されるので、更に精度のよい分析をすることができる。

本発明のクロマトグラフ分析においては、溶離液を選択することも重要な問題である。この注意事項として、

(9)

湿性の溶媒を使用するとシリカ系充填剤の水分含有量の変動原因となり好ましくないため、水の溶解度が $0.0001 \sim 0.2g/100g$ 水の範囲にあるものが好ましい。

5)の場合、試料が溶媒に溶解するものが好ましく溶解度が低いと試料が吸着され、分析時間が長くなる。その他の注意すべき点として分解しやすい溶媒や火災、爆発の危険性がある溶媒は避ける必要があるため、本発明で使用する溶離液としての溶媒は、有機塩素系溶媒または有機塩素系溶媒と炭化水素系溶媒との混合溶媒（以下、混合溶媒という）を用いるものである。

有機塩素系溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチレン、1,1-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1,2-テトラクロロエタン、ヘキサクロロエタンなどが挙げられるが、特に四塩化炭素を用いることが好ましい。

混合溶媒は、有機塩素系溶媒に炭化水素系溶媒を混合したもので、その混合割合は10容量%以

1)検出器と溶媒の関係

2)溶媒の粘度

3)溶媒の沸点

4)溶媒中の水分

5)試料の溶解度

がある。

1)の場合、例えば、紫外線検出器を使用すると紫外線領域に吸収のないもの、赤外線検出器を使用すると赤外線領域に吸収の少ないものが好ましい。

2)の場合 粘度が高いと溶出移動が遅くなり、カラム効率低下の原因となり圧力損失も大きくなり不利であるため、 20°C で粘度は $0.4 \sim 1$ ポアズの範囲にあるものが好ましい。

3)の場合、低沸点であると検出器内で気泡が発生する原因となり、高沸点であると分取の場合好ましくないため、沸点は常圧下で $40 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるのが好ましい。

4)の場合、本発明で使用されている第1および第2カラムともにシリカ系充填剤であるため、吸

10

下、好ましくは 0.5 容量%以下が望ましい。

10容量%を越えると赤外線測定波長を妨害するために好ましくない。

炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナンが挙げられるが、特にベンゼンを用いることが好ましい。

以上、説明したように本発明は、高速液体クロマトグラフにおいて、多孔性シリカ系充填剤よりなる第1カラムと銀処理を行なった銀含有シリカ系充填剤よりなる第2カラムをシリーズで接続後、溶離液として有機塩素系溶媒または混合溶媒を用い、各種類の炭化水素化合物よりなる溶液を注入して、該溶液中の飽和分、不飽和分および芳香族分の3グループに分けて溶出させた後、炭化水素化合物を高感度、かつ定量的に検出する検出器に導入し、各種類の炭化水素化合物からなる溶液中の飽和分、不飽和分、芳香族分を迅速、かつ簡便に再現性よく正確に分離定量するものである。

以下、本発明を実施例および比較例により詳細

に説明する。

実施例 1

ポンプ、注入部および紫外可視波長可変検出器より構成されている市販の液体クロマトグラフ（東洋曹達工業株式会社製「HLC-803A」型（高速液体クロマトグラフ商品名））を用い、赤外線検出器（東洋曹達／ウィルクス製「MIRAN-1A」型高速液体クロマトグラフ用赤外線検出器（商品名））をシリーズに接続し、第1カラムとしてケイ酸ナトリウム溶液を有機溶媒中に分散、攪拌してゲル化させて得られた粒径 $5 \pm 1 \mu$ 、表面積 $380 \text{ m}^2/\text{g}$ の球状の全多孔性シリカゲル（東洋曹達工業株式会社製 TSK-GEL LB-320（商品名））を内径 7.5 mm 、長さ 50 cm のステンレススチール管に充填したカラムを用い、第2カラムとしてケイ酸ナトリウム溶液を有機溶媒中に分散、攪拌してゲル化させて得られた粒径 $10 \pm 2 \mu$ 、表面積 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ の球状の全多孔性シリカゲル（東洋曹達工業株式会社製 TSK-GEL LB-310（商品名））上

03

破線に示すクロマトグラムを得た。

次に、四塩化炭素に0.5容量%のベンゼンを混合した混合溶媒を溶離液として用い、同様の測定を行なった結果、同様の結果が得られた。

実施例 2

第1カラムとして実施例1に用いた全多孔性シリカゲルを内径 7.5 mm ／長さ 30 cm のステンレススチール管に充填し、第2カラムとして実施例1の第1カラムに用いた全多孔性シリカゲル上に酸化銀5 wt%を保有する銀-シリカ系充填剤を内径 4 mm ／長さ 4 cm のステンレススチール管に充填した以外は実施例1と同様の条件で市販の灯油を分析したところ、飽和分：81.2 vol%，不飽和分：0.3 vol%，芳香族分：18.5 vol%の結果を得た。

実施例 3

溶離液にクロロホルムを用い赤外検出波長を 3.5μ 、 4.25μ 、 10μ で測定した以外は実施例1と同様の溶離条件でナフサを分析したところ、飽

和分：75.2 vol%，不飽和分：0.2 vol%，芳香族分：24.6 vol%の結果を得た。

に硝酸銀2 wt% 吸着せしめた銀-シリカ系充填剤を内径 4 mm 、長さ 4 cm のステンレススチール管に充填したカラムを第1カラムの次にシリーズで接続し、四塩化炭素を溶離液として常温で流速 1.3 ml/min で通液しつつ、市販のレギュラーガソリン $2 \mu\text{l}$ をカラムに注入して赤外線の 3.4μ の波長にて測定した結果、第1図実線に示すクロマトグラムを得た。

クロマトグラムに描く同一の電気信号をデータ処理装置（東洋曹達工業株式会社製、データ処理装置「CP8-III」（商品名））で面積値を求め、さらに容量パーセントを計算し、打ち出しを得た結果、市販ガソリン中の飽和分(B)：53.0 vol%，不飽和分(O)：1.4 vol%，芳香族分(A)：45.6 vol%を分析することができた。

また、第1図実線のクロマトグラムから明らかに、一試料の分離に要する時間は20分と極めて短時間、かつ再現性よく分離することができた。さらに、芳香族分のみについて、赤外線検出器の 270 nm の波長にて測定した結果、第1図

04

和分：75.2 vol%，不飽和分：0.2 vol%，芳香族分：24.6 vol%の結果を得た。

比較例 1

溶離液にn-ヘキサンを使用し、検出器に示差屈折計を使用する以外は実施例1と同様の溶離条件で行なった結果、飽和分と不飽和分の分離は確認できたが、芳香族分の溶出に1時間以上要し、実質上、定量できなかった。

比較例 2

実施例1で使用した第2カラムをはずした以外は実施例1と同様の溶離条件で行なった結果、飽和分と不飽和分の分離が完全でなく、正確な定量はできなかった。また、第1カラムをはずして第2カラム単独で使用した以外は実施例1と同様の溶離条件で行なった結果、不飽和分と芳香族分が重なり分析できなかった。

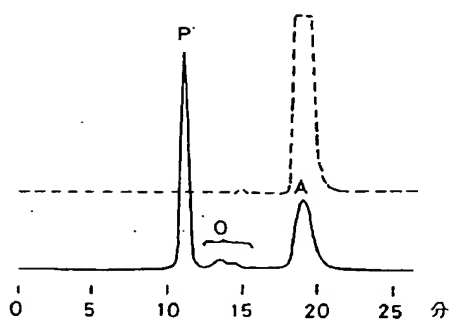
比較例 3

検出器として示差屈折計を使用した以外は実施例 1 と同様な溶離条件で、ガソリン、灯油、ナフサ等の炭化水素化合物の分離を行なったところ、飽和分、不飽和分、芳香族分の分離は良好であったが、炭化水素化合物の種類に応じて屈折率に著しい差があり定量は実質上不可能であった。

4 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明で得られた市販レギュラーガソリンのクロマトグラムである。実線は、赤外線検出器（波長 3.4μ ）で、破線は紫外線検出器（波長 270 nm ）で得られたクロマトグラムである。

第 1 図の中で P は飽和分、O は不飽和分、A は芳香族分の希出位置である。



第 1 図

特許出願人 東洋曹達工業株式会社